

Variations entre laboratoires dans l'analyse des feuilles de bananier.

J. MARCHAL, X. PERRIER et Christiane CORADIN*

VARIATIONS ENTRE LABORATOIRES DANS L'ANALYSE DES FEUILLES DE BANANIER

J. MARCHAL, X. PERRIER et Christiane CORADIN (IRFA)

Fruits, nov. 1980, vol. 35, n° 11, p. 663-674.

RESUME - Seize laboratoires ont déterminé, en employant chacun ses méthodes d'analyses, les teneurs en N, P, K, Ca, Mg, ainsi qu'en Fe, Mn, Zn, Cu pour certains, de neuf échantillons foliaires de bananiers d'origines diverses.

Au sein d'un même laboratoire, en général les analyses sont répétables pour chaque échantillon, mais les variances des neuf échantillons sont peu homogènes pour Ca et Mg. Entre les laboratoires, les différences sont très significatives pour tous les éléments.

Ainsi, chaque laboratoire doit établir ses propres standards d'interprétation ; d'autres peuvent à la rigueur les employer s'ils ont pris la précaution d'étalonner leurs résultats d'analyses, de pratiquer le même échantillonnage et de tenir compte des conditions locales externes. Cette observation est, bien entendu, valable quelle que soit la plante analysée.

Au cours de la première réunion du Groupe international sur la Nutrition minérale du Bananier aux Canaries en 1975, un mode d'échantillonnage foliaire international de référence fut adopté (3).

Si l'échantillonnage pratiqué par la majorité des utilisateurs du diagnostic foliaire du bananier devait être le même, il apparut nécessaire de s'assurer de la concordance entre les résultats des analyses minérales effectuées par les différents laboratoires. Une telle étude est indispensable si des essais agronomiques identiques doivent être réalisés dans différentes situations géographiques par plusieurs organismes et si des données d'autres pays doivent être utilisées. Aussi, un échange d'échantillons à analyser a-t-il été prévu entre les membres de ce groupe.

Neuf échantillons foliaires de bananier, d'origines diverses, ont été centralisés puis distribués aux laboratoires de seize organismes (cités ci-après) analysant fréquemment de tels échantillons.

MATERIEL - METHODES DE TRAVAIL

Les neuf échantillons de feuilles de bananier - huit de limbe, un de pétiole (tableau 1) - ont été regroupés à Montpellier. Les poudres homogénéisées ont été distribuées aux seize laboratoires. Chacun d'eux devait effectuer, pour chaque échantillon, cinq répétitions des minéralisations et des déterminations de N, P, K, Ca, Mg, au moins et éventuellement d'autres éléments, selon la méthode de routine du laboratoire.

* - IRFA - B.P. 5035 - 34035 Montpellier Cedex (France)

Refonte d'une communication présentée au Deuxième séminaire international sur la Nutrition du bananier, Alstonville (Australie) en août 1978.

Liste des organismes ayant participé à l'analyse des échantillons.

(l'ordre d'énumération n'est pas le même que le numéro d'ordre des résultats ; il y a parfois plus de seize résultats, certains laboratoires ont analysé quelques éléments en utilisant deux techniques différentes).

Banana Board - Kingston, Jamaïque.
 Banana Development Corporation of Costa Rica
 San José, Costa Rica
 Citrus and Subtropical Research Institute - Nelspruit,
 Afrique du Sud
 Consejo nacional de Investigaciones científicas, Centro de
 Edafología - Santa Cruz de Tenerife, Canaries.
 Department of scientific and industrial Research, Soil
 Bureau - Lower Hutt, Nouvelle Zélande.
 Institut de Recherches sur les Fruits et Agrumes - IRFA-
 GERDAT - Montpellier, France.
 Instituto agronómico - Campinas, Brésil.
 Instituto nacional de Investigaciones agrarias - La Laguna
 (Tenerife), Canaries.
 Instituto nacional de Investigaciones agropecuarias (INIAP)
 Guayaquil, Equateur.
 Missão de Estudos agronómicos do Ultramar - Lisboa,
 Portugal.
 Servicio para la Investigación agrícola tropical SA
 (SIATSA) - La Lima, Honduras.
 Tropical Fruit Research Station - Alstonville (NSW)
 Australie.
 Twin Rivers Research Center - Davao City, Philippines.
 University of Hawaii, College of tropical Agriculture -
 Honolulu, Hawaï.
 The Volcani Center Research - Bet Dagan, Israël
 Windward Islands Banana Growers Association (WINBAN)
 Castries, Sainte-Lucie.

Minéralisation et dosages.

Le tableau 2 résume les différentes techniques employées.

Les dosages par colorimétrie (N-P) sont très souvent réalisés avec des appareils automatiques séquentiels.

La titration de N est effectuée soit par la méthode de

PARNAS et WAGNER (distillation), soit par colorimétrie à l'indophénol à la suite d'une minéralisation de KJELDAHL. La composition du liquide d'attaque est variable : acide sulfurique concentré seul ou additionné soit avec de l'eau oxygénée, soit avec de l'acide salicylique, et avec ou sans catalyseur de composition variable.

La solution de minéralisation de KJELDAHL est aussi utilisée dans quelques cas pour doser le phosphore ou les autres éléments. Mais plus généralement l'analyse de ces éléments fait suite à une minéralisation nitro-perchlorique ou à une calcination suivie d'une reprise des cendres par de l'acide chlorhydrique. La silice n'est que rarement insolubilisée. La durée et la température de minéralisation sont variables.

Le phosphore est déterminé par la colorimétrie du complexe phospho-vanado-molybdique ou du complexe phospho-molybdique réduit avec divers agents réducteurs : acide amino-naphtol sulfonique, chlorure stanneux, acide ascorbique.

Le potassium est dosé par photométrie d'émission ou d'absorption atomique dans la flamme, mais le gaz combustible varie (acétylène, propane, butane, gaz de ville), donc les températures de la flamme sont différentes.

Le calcium, le magnésium et le fer sont analysés, dans la presque totalité des laboratoires, par absorption atomique, technique avec laquelle le manganèse, le zinc et le cuivre sont toujours dosés. L'addition d'un tampon spectral - lanthane ou zirconium - n'est pas systématique pour le dosage du calcium et du magnésium. Dans un cas, ces deux éléments ont été déterminés par complexométrie avec l'EDTA mais les résultats étaient alors très différents des autres. Un laboratoire a comparé le résultat du dosage des cations K, Ca, Mg, par absorption atomique (labo n° 18) et par fluorescence X (labo n° 19).

D'autres éléments ont été analysés, mais les résultats étaient en nombre trop restreint pour faire l'objet d'une comparaison statistique : sodium (photométrie d'émission ou d'absorption atomique), soufre (turbidimétrie), chlore (potentiométrie), bore (colorimétrie à la curcumine ou à l'azométhine H).

TABLEAU 1 - Identification des échantillons.
 Identification of the samples
 Identificación de las muestras.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pays d'origine Country of origine País de origen	Australie	Cameroun	Canaries	Costa Rica	Honduras	Israël	Panama	Ste Lucie	Israël
Type d'échantillon Sample type Tipo de muestra	L	L	L	L	L	L	L	L	P

L : limbe - blade (lamina) - limbo.

P : pétiole - petiole - peciolo.

TABLEAU 2 - Techniques de minéralisation et de dosages utilisés.
Mineralization and determination techniques.
 Técnicas utilizadas para la mineralización y las determinaciones.

	Minéralisation	Laboratoires n°	Dosage	Laboratoires n°
N	H ₂ SO ₄	6-13-15-18-19	distillation	2-3-4-6-7-13-15-18
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O	3-16-17		
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + catalyseur	9		
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + alcool méthylique	7		
	H ₂ SO ₄ + catalyseur	2-4		
P	H ₂ SO ₄ + catalyseur + acide salicylique	1-8	colorimétrie (indophéno) ?	1-5-8-9-16-17-19 10-14
	H ₂ SO ₄ + catalyseur + acide salicylique	5-10-14		
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O	3-16-17		
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + alcool méthylique	7		
	H ₂ SO ₄ + catalyseur + acide salicylique	1		
K	HNO ₃ + HCl 04	4-5-6-9-12-18	colorimétrie du complexe phospho- vanado-molybdique	1-7 3-13 2 5-6-11-12-14-16-17-18 4-8-9-15 10
	calcination - reprise cendres par HCl	2-11-14-15		
	calcination - insolubilisation de la silice puis reprise des cendres par HCl	8		
	?	10-13		
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + alcool méthylique	7		
Ca	H ₂ SO ₄ + catalyseur + acide salicylique	1	photométrie d'émission	1-2-3-4-7-8-13-15-16-17-18
	HNO ₃ + HCl 04	4-5-6-9-12-18		
	calcination - reprise cendres par HCl	2-3-11-14-15-16-17		
	calcination - insolubilisation de la silice puis reprise des cendres par HCl	8		
	?	10-13		
Mg	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + alcool méthylique	7	absorption atomique [+ La - + Sr] sans ajout	9 5 6-7-14 19 10-11-12
	H ₂ SO ₄ + catalyseur + acide salicylique	1		
	HNO ₃ + HCl 04	4-5-6-9-12-18		
	calcination - reprise cendres par HCl	2-3-11-14-15-16-17		
	?	10-13		
Fe	HNO ₃ + HCl 04	6	absorption atomique [+ La - + Sr] sans ajout	2-8-9-14 3-5 6-7-13 1-4 19 10-11-12
	HNO ₃ + HCl 04 + H ₂ SO ₄	4		
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + alcool méthylique	7		
	calcination - reprise cendres par HCl	2-3-14		
	calcination - insolubilisation de la silice puis reprise des cendres par HCl	8		
Zn	idem Fe		fluorescence X colorimétrie (jaune titane) ?	2-8-9-14 3-5 1-6-7-13-16-17 19 4 10-11-12
	idem Fe			
Cu	idem Fe		absorption atomique fluorescence X	2-3-4-5-6-7-8-14 19
	idem Fe			

TABLEAU 3 - Test de COCHRAN sur l'homogénéité des variances entre les laboratoires et pour chaque échantillon.
COCHRAN test concerning the homogeneity of the variances between the laboratories for each sample.
 Prueba de COCHRAN sobre la homogeneidad de las varianzas entre laboratorios y para cada muestra.

Echantillons Samples Muestras		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Azote	\bar{x}	3,25	2,50	3,11	2,58	2,44	3,11	2,62	2,82	1,00
	nombre de résultats	12	11	12	12	12	12	12	12	11
	g	0,53	0,31	0,45	0,20	0,43	0,25	0,27	0,38	0,18
	table 5 %	0,26	0,28	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,28
	labo. éliminés n°	6	6-13	13		3-4- 6-8			5-6	6
	g recalculé table 5 %	0,26 0,28	0,29 0,33	0,24 0,28		0,38 0,44			0,27 0,33	0,27 0,28
Phosphore	\bar{x}	0,260	0,186	0,207	0,185	0,190	0,215	0,194	0,194	0,186
	number of results	15	14	15	15	14	15	15	15	15
	g	0,26	0,22	0,25	0,26	0,27	0,26	0,34	0,31	0,18
	table 5 %	0,22	0,23	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22
	eliminated lab. recalculated g	12		6-7-15	15	2	2	2-15	13	
	table 5 %	0,18 0,23		0,21 0,27	0,23 0,23	0,16 0,25	0,11 0,23	0,15 0,25	0,19 0,23	
Potassium	\bar{x}	3,81	3,29	3,77	3,20	3,78	2,81	3,58	3,70	3,77
	número de resultados	15	14	15	15	15	14	15	15	15
	g	0,51	0,19	0,51	0,50	0,20	0,17	0,48	0,24	0,21
	tabla 5 %	0,22	0,23	0,22	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22	0,22
	lab. eliminados	9		4	4-5			4	14	
	g calculado de nuevo tabla 5 %	0,23 0,23		0,20 0,23	0,23 0,25			0,18 0,23	0,15 0,25	
Calcium	\bar{x}	0,302	1,387	1,181	0,972	0,814	2,018	0,733	0,503	2,326
	nombre de résultats	14	14	14	14	14	14	15	15	14
	g	0,23	0,27	0,30	0,26	0,27	0,23	0,50	0,47	0,25
	table 5 %	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,22	0,23	0,23
	labo. éliminés n°		9	7-11	9	9		15	4-13	9
	g recalculé table 5 %		0,19 0,25	0,16 0,26	0,15 0,25	0,18 0,25		0,23 0,23	0,25 0,25	0,24 0,25
Magnésium	\bar{x}	0,261	0,328	0,421	0,326	0,264	0,737	0,336	0,333	0,857
	nombre de résultats	14	14	14	15	14	15	14	14	14
	g	0,68	0,23	0,29	0,31	0,78	0,56	0,35	0,16	0,19
	table 5 %	0,23	0,23	0,23	0,22	0,23	0,22	0,23	0,23	0,23
	labo. éliminés n°	13		6	6-15	6-9-13	6-15	1		
	g recalculé table 5 %	0,19 0,25		0,21 0,25	0,19 0,25	0,27 0,28	0,23 0,25	0,22 0,25		

Traitement des données d'analyse.

Pour une telle étude plusieurs questions se posent simultanément. Un laboratoire donne-t-il toujours, pour un même échantillon, des résultats semblables, que ceux-ci soient proches ou très différents de la teneur réelle de l'échantillon ? En d'autres termes, la répétabilité est-elle bonne ?

On peut estimer cette répétabilité par les variances intralaboratoires issues des cinq répétitions.

N'ayant aucune information a priori sur les limites admis-

sibles de cette répétabilité, la seule démarche possible est de comparer les laboratoires entre eux et d'admettre comme «anormaux» ceux qui présentent des variances intralaboratoires - issues des cinq répétitions - trop élevées. Le test de COCHRAN, cité par VESSEREAU (7), permet de vérifier l'homogénéité des variances intralaboratoires. Ce test est applicable lorsque toutes les variances ont le même degré de liberté. La valeur g est le rapport de la variance maximale à la somme de toutes les variances ; elle est comparée aux valeurs des tables à 5 et 1 p. 100 qui sont fonction du nombre de degrés de liberté attaché à chaque variance et du nombre de variances. Ce test permet de détecter les variances anor-

TABLEAU 4 - Test de COCHRAN sur l'homogénéité des neuf échantillons pour chaque laboratoire.
COCHRAN test concerning the homogeneity of the nine samples for each laboratory.
 Prueba de COCHRAN sobre la homogeneidad de las nueve muestras para cada laboratorio.

seuil de signification à } 5 % 0,36
 level of signification at }
 nivel de significación a los } 1 % 0,42

Valeurs entourées : homogénéité des neuf variances intra-laboratoires non vérifiée.

Surrounded values : the homogeneity of the nine intra-laboratories variances is not verified.

Valores rodeados : la homogeneidad de las nueve varianzas intra-laboratorios no se verifica

Laboratoires n°	N	P	K	Ca	Mg
1	0,25	0,25	0,34	0,26	0,46
2	0,62	0,26	0,24	0,27	0,37
3	0,36	0,22	0,28	0,44	0,64
4	0,22	0,18	0,32	0,46	0,43
5	0,33	0,48	0,44	0,33	0,48
6	0,24	0,39	0,16	0,37	0,53
7	0,34	0,31	0,25	0,43	0,33
8	0,28	0,20	0,18	0,19	0,20
9	0,21	0,24	0,61	0,53	0,70
10	0,52				
11		0,16	0,18	0,50	0,43
12		0,39	0,57	0,82	0,62
13	0,50	0,34	0,24	0,26	0,78
14		0,23	0,17	0,29	0,38
15	0,42	0,21	0,38		

malement élevées :

$$g = \frac{s^2 \max}{\sum s^2}$$

Si l'homogénéité est vérifiée, les résultats des différents laboratoires peuvent être considérés comme «normaux». Si elle ne l'est pas, il faut éliminer le ou les laboratoires qui rompent cette homogénéité et tenter d'expliquer leur forte variabilité.

Dans le cas présent, pour chacun des neuf échantillons et pour N, P, K, Ca, Mg, l'homogénéité des variances issues des cinq répétitions a été testée pour les ρ laboratoires - ρ varie suivant les éléments, tous les laboratoires ne les ayant pas tous dosés. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Pour juger si la variabilité intralaboratoires est fonction ou non du niveau de l'élément dosé, on a testé pour N, P, K, Ca et Mg, l'homogénéité des variances issues des cinq répétitions en réunissant les neuf échantillons pour chacun des ρ laboratoires (tableau 4). Si ces variances sont homogènes pour la majorité des laboratoires, on admet que la répétabilité ne dépend pas du niveau de l'élément. Dans le cas contraire, il faudra en rechercher la cause et conclure éventuellement à la relation entre répétabilité et niveau.

Il convient alors de s'interroger sur la concordance des ré-

sultats des divers laboratoires, c'est-à-dire sur la reproductibilité estimée par la variance interlaboratoire. Pour un échantillon donné et pour un élément donné le résultat x d'un laboratoire est égal à la moyenne \bar{x} de tous les laboratoires plus un effet du laboratoire (1) et plus une erreur résiduelle e :

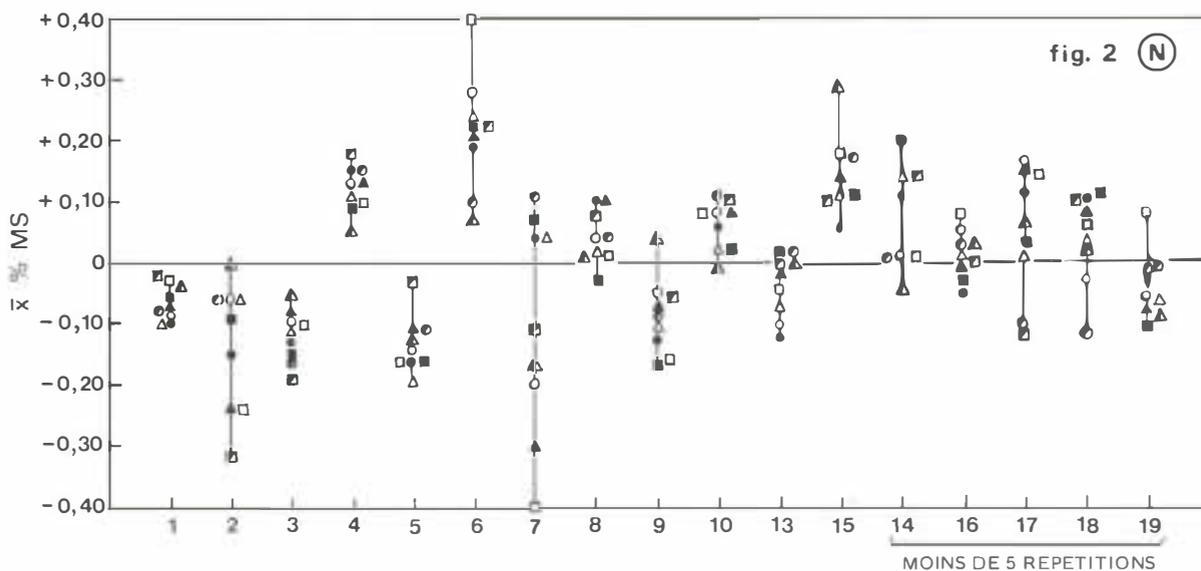
$$x = \bar{x} + l + e$$

Dans ce modèle, on admet implicitement que la moyenne \bar{x} est la teneur réelle de l'échantillon, hypothèse probable mais non certaine.

Si le test F de FISHER est faible (rapport de la variance due au laboratoire à la variance résiduelle), la variation due au laboratoire est inférieure ou de même ordre de grandeur que la variation résiduelle. On ne peut alors affirmer qu'il existe un effet du laboratoire. Mais dans le cas présent, des effets «laboratoires» très significatifs sont mis en évidence pour les cinq éléments N, P, K, Ca, Mg, analysés avec ce test de FISHER.

Afin d'intégrer les résultats des laboratoires n'ayant donné que la moyenne de leurs répétitions, la moyenne générale \bar{x} de tous les laboratoires et l'écart-type entre laboratoires (s) ont été calculés à partir du résultat moyen x de chacun d'eux pour tous les éléments analysés par un nombre suffisant de participants (tableaux 5 à 13).

Figures 2 à 6 • ECART ENTRE LES RESULTATS DES LABORATOIRES ET LA MOYENNE DE CHAQUE ECHANTILLON (\bar{x}).— DEVIATION OF THE RESULTS OF THE LABORATORIES FROM THE GENERAL AVERAGE OF EACH SAMPLE (\bar{x}). — DEVIACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS LABORATORIOS CON RESPECTO AL PROMEDIO GENERAL DE CADA MUESTRA (\bar{x}).
ECHANTILLONS-SAMPLES-MUESTRAS : 1(●) - 2(o) - 3(▲) - 4(△) - 5(■) - 6(□) - 7(◐) - 8(◑) - 9(△).



ANALYSES DES NEUF ECHANTILLONS - ANALYSIS OF THE NINE SAMPLES - ANÁLISIS DE LAS NUEVE MUESTRAS

LEGENDE DES TABLEAUX 5 à 13	\bar{x} s ρ MS	moyennes ρ résultats écart-type nombre de résultats matière sèche	mean of the ρ results standard deviation number of results dry matter	promedio de los ρ resultados deviación estandar número de resultados materia seca
-----------------------------	--------------------------------	---	---	---

TABLEAU 5. N % MS

	échantillon - sample - muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\bar{x}	3,273	2,515	3,125	2,592	2,454	3,142	2,600	2,823	0,994
s	0,117	0,124	0,139	0,107	0,121	0,183	0,102	0,139	0,099
CV %	3,6	4,9	4,4	4,1	4,9	5,8	3,9	4,9	10,0
ρ	17	16	17	17	17	17	17	17	17

Les figures 2 à 6 schématisent la dispersion des résultats pour N, P, K, Ca et Mg. Les laboratoires sont identifiés en abscisse. Les résultats des neuf échantillons pour chaque laboratoire sont portés en ordonnée. L'ordonnée 0 est variable suivant les échantillons et représente la moyenne de tous les laboratoires (\bar{x}) pour l'échantillon considéré. On peut ainsi comparer, pour un même laboratoire, le sens et l'amplitude des déviations de chaque échantillon, ou comparer pour un même échantillon les déviations des différents laboratoires.

DISCUSSION

L'écart-type et le coefficient de variation des cinq répétitions de la plupart des laboratoires sont faibles pour N, P, K, et Mn (CV < 2 p. 100) ; ils sont un peu plus élevés pour Ca, Mg, Fe (CV < 5 p. 100). Pour le zinc ils peuvent être plus importants ; les problèmes de contamination, en particulier, sont délicats à maîtriser au cours de la préparation de ce dosage.

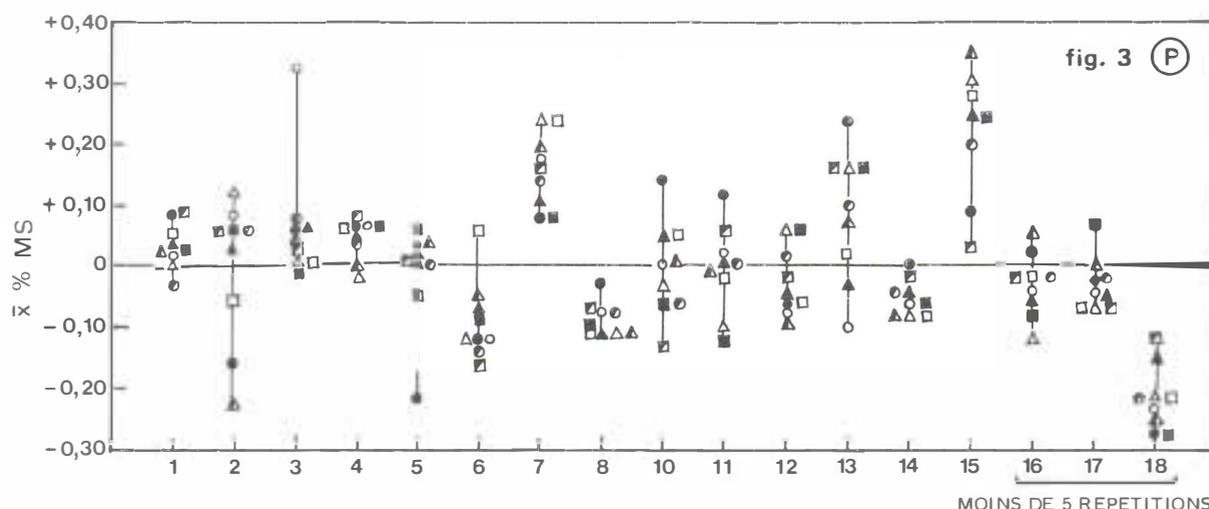


TABLEAU 6. P % MS

	échantillon - sample - muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\bar{x}	0,258	0,184	0,205	0,182	0,188	0,212	0,192	0,192	0,185
s	0,014	0,013	0,009	0,014	0,012	0,012	0,010	0,009	0,014
CV %	5,4	7,1	4,4	7,7	6,4	5,7	5,2	4,9	7,6
ρ	17	16	17	17	17	17	17	17	17

Quelques laboratoires se signalent par leur plus forte variabilité (test COCHRAN, tableau 3) indépendamment du niveau de l'élément. Il n'est toutefois pas possible de mettre en cause une technique particulière de minéralisation ou de dosage ; d'autres laboratoires emploient les mêmes méthodes (tableau 2) et fournissent des résultats homogènes.

Un laboratoire peut donner un résultat moyen \bar{x} voisin de la moyenne générale \bar{x} , mais être hétérogène ; dans un tel cas cette valeur moyenne \bar{x} ne sera donc pas fiable.

Les variances de la majorité des laboratoires sont homogènes d'un échantillon à l'autre N, P et K ; elles ne semblent donc pas dépendre du niveau de l'élément (tableau 4). En calcium l'hétérogénéité mise en évidence paraît être très souvent liée à son niveau : l'écart-type, croît avec la teneur dans le cas de laboratoires hétérogènes (figure 1). En magnésium, seuls deux échantillons ont des teneurs nettement différentes des sept autres, aussi une relation teneur-écart-type ne peut être mise en évidence.

Rappelons que les résultats des analyses de N, P, K, Ca, Mg, dans chacun des neuf échantillons, sont très significativement différents entre les laboratoires ayant effectué cinq répétitions (test F de FISHER calculé compris entre 40 et 100 pour un seuil de signification à 1 p. 100 égal à 2,5).

L'ensemble des résultats (tableaux 5 à 13), montre que l'écart-type est peu influencé par le niveau en N, P, Cu, Zn, alors qu'il est d'autant plus élevé que la teneur est importan-

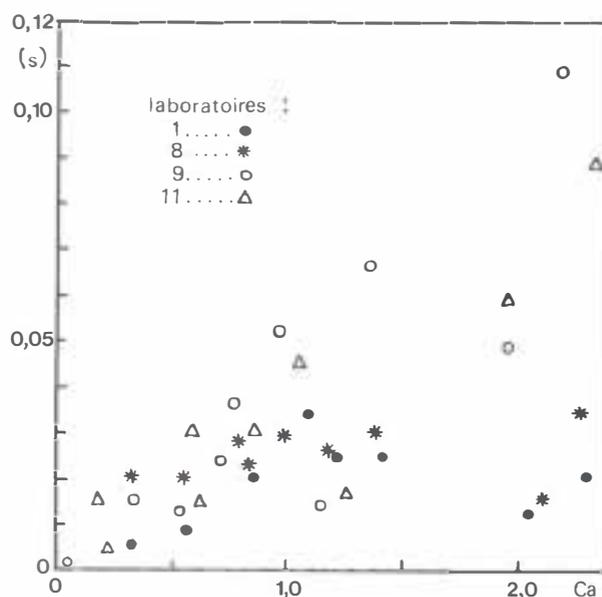


Fig. 1 • RELATION ENTRE TENEURS EN Ca ET ECART-TYPE (s) DES REPETITIONS DE CHAQUE LABORATOIRE. — Relation between the levels of Ca and the standard deviation (s) of the repetition of each laboratory. — Relación entre los niveles en Ca y la desviación estandar de las repeticiones de cada laboratorio.

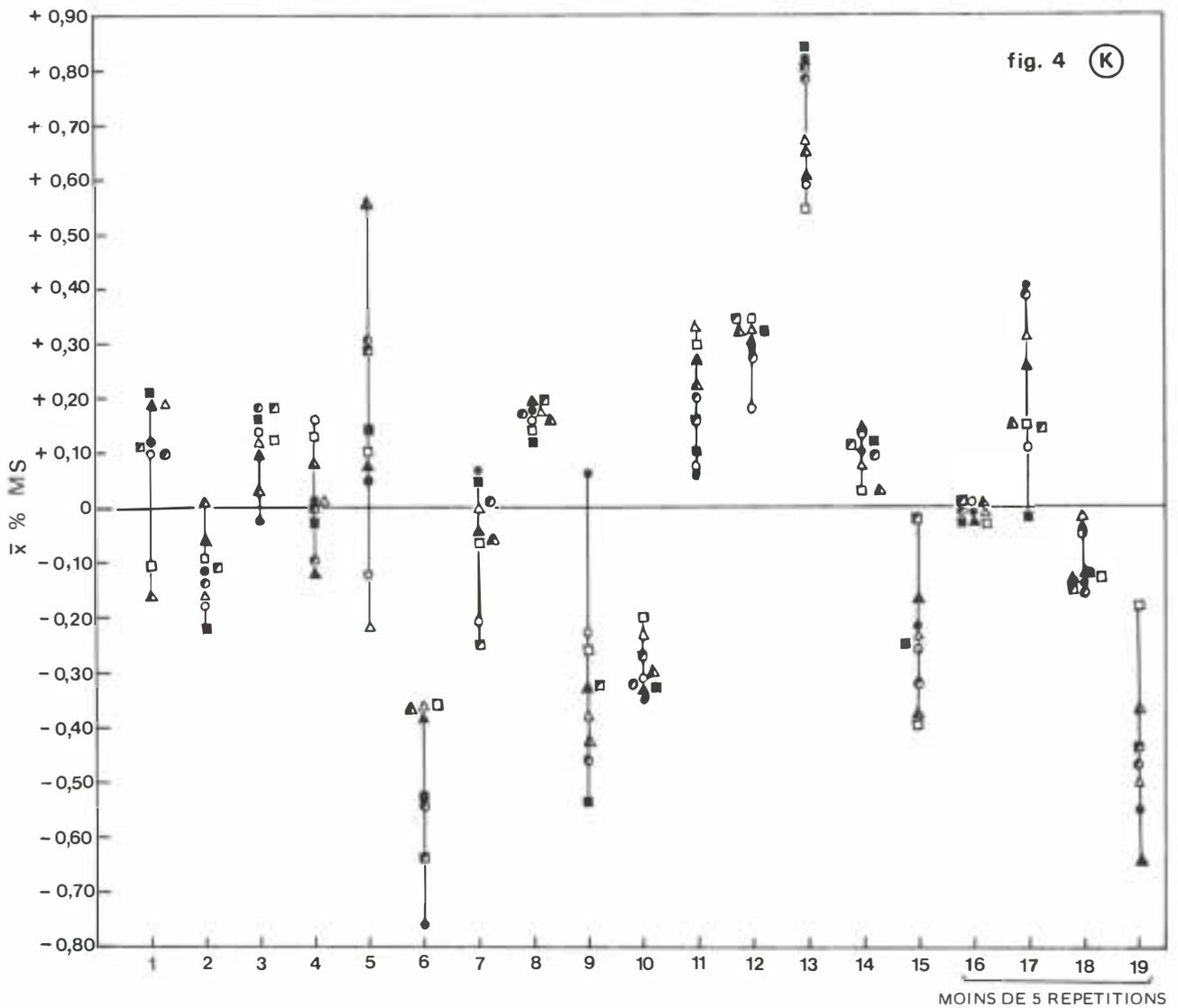


TABLEAU 7. K % MS

	échantillon - sample - muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\bar{x}	3,799	3,290	3,739	3,188	3,770	2,801	3,560	3,660	3,751
s	0,339	0,255	0,291	0,288	0,321	0,242	0,336	0,321	0,307
CV %	8,9	7,7	7,8	9,0	8,5	9,6	9,4	8,8	8,2
ρ	19	17	19	19	18	19	19	19	19

te en K, Ca, Mg, Mn, Fe.

Pour un élément donné, les résultats d'un laboratoire peuvent être plus élevés que \bar{x} pour certains échantillons, plus faibles pour d'autres (cf. figures pour Ca et Mg en particulier). Même si leur homogénéité est bonne, les résultats de tels laboratoires sont plus ou moins douteux. D'au-

tres facteurs doivent s'ajouter aux différences systématiques pouvant être dues à la variété des techniques analytiques.

En calcium et en magnésium les échantillons 6 et 9 sont les plus riches. Très souvent les écarts avec la moyenne sont les plus élevés (figures 5 et 6), ils peuvent être dus à un réglage mal adapté de l'appareil de détection pour de telles

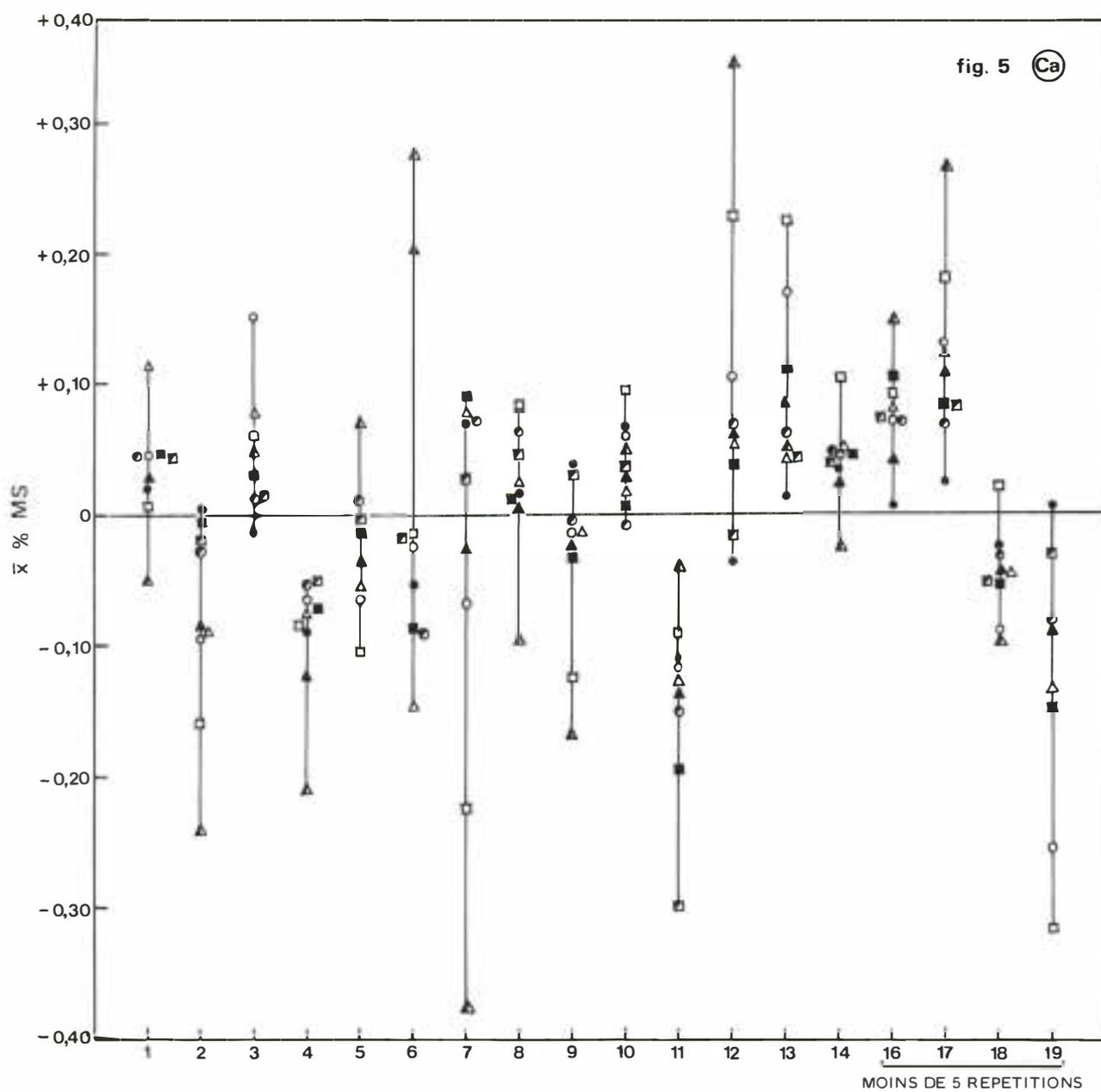


TABLEAU 8. Ca % MS

	échantillon - sample - muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\bar{x}	0,304	1,377	1,177	0,974	0,815	2,017	0,730	0,508	2,352
s	0,049	0,109	0,091	0,088	0,085	0,153	0,067	0,086	0,196
CV %	16,1	7,9	7,7	9,0	10,4	7,6	9,2	17,0	8,3
ρ	18	18	18	18	18	18	19	17	17

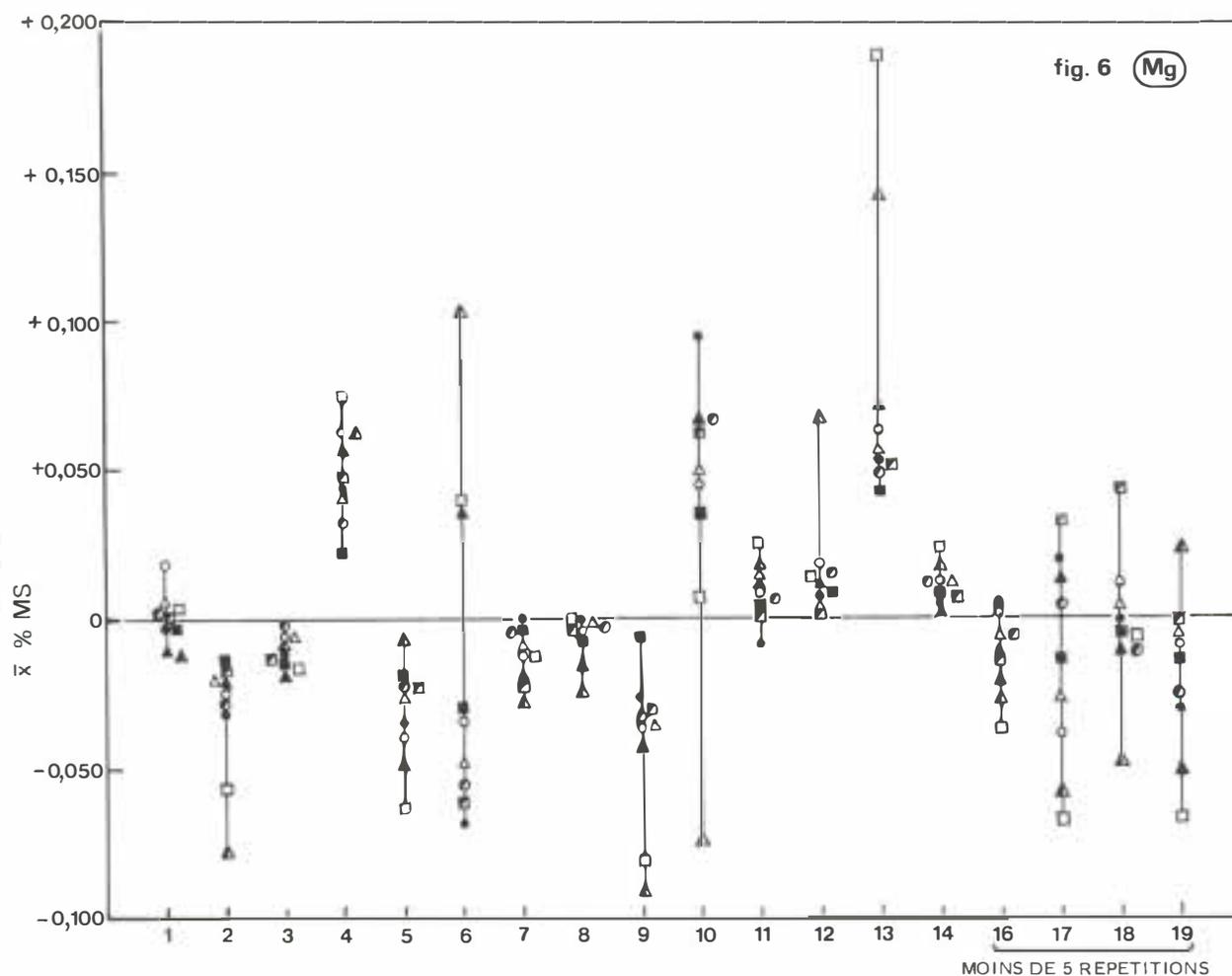


TABLEAU 9. Mg % MS

	échantillon - sample - muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\bar{x}	0,261	0,328	0,421	0,326	0,264	0,737	0,336	0,333	0,857
s	0,037	0,029	0,037	0,027	0,018	0,063	0,029	0,031	0,062
CV %	14,1	8,8	8,8	8,2	6,9	8,5	8,6	9,3	7,2
ρ	18	18	18	19	18	19	18	18	19

concentrations, à des dilutions non convenables, à un mauvais choix de solutions étalons ...

Par contre en azote, malgré un niveau plus faible, l'échantillon 9 ne se différencie pas des autres (figure 2). Les teneurs en potassium des échantillons sont voisines les unes des autres (tableau 7), les différences par rapport à \bar{x} sont plus réduites que celles observées pour le calcium et le magnésium, mais les laboratoires diffèrent beaucoup les uns des autres (figure 4).

Les écarts sont toujours importants pour le fer, le zinc,

le manganèse et le cuivre.

Les détails précis de l'application des méthodes de minéralisation et des dosages ne sont pas tous connus, or ce sont eux qui peuvent provoquer les différences.

Un groupe de laboratoires a testé et adopté des méthodes de référence de minéralisation et de dosages des éléments minéraux dans les tissus végétaux (4). Ces techniques ont été appliquées aux analyses d'échantillons foliaires de différentes espèces cultivées d'origines diverses (5).

TABLEAU 10. Mn ppm/MS

	échantillon - sample - muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\bar{x}	2673	656	1633	177	145	203	235	940	141
s	259	87	154	25	17	18	13	59	7
CV %	9,4	13,2	9,4	14,2	12,2	8,8	5,5	6,3	5,1
ρ	8	8	8	9	9	9	9	8	9

TABLEAU 11. Fe ppm/MS

\bar{x}	274	293	185	85	81	134	98	685	112
s	61	57	33	19	22	22	27	143	28
CV %	22	19	18	22	27	17	28	21	25
ρ	8	7	8	8	8	7	8	7	7

TABLEAU 12. Ca ppm/MS

\bar{x}	13	8	11	13	12	11	12	12	10
s	2	3	3	2	2	3	2	2	3
CV %	14,5	40,5	28,5	16,1	17,9	23,4	18,9	18,2	34,1
ρ	6	6	6	6	6	6	6	6	6

TABLEAU 13. Zn ppm

\bar{x}	45	27	183	23	25	26	24	23	31
s	6	7	15	5	4	5	6	4	5
CV %	14,1	24,5	8,1	21,1	17,9	19,8	18,7	16,2	15,7
ρ	8	8	5	8	8	8	8	8	7

Les résultats des calculs effectués sur les données analytiques de nos neuf échantillons foliaires de bananier montrent que l'écart-type et le coefficient de variation sont de même ordre pour l'azote et le phosphore que ceux obtenus sur les plantes du groupe de laboratoires suivant ces méthodes de référence. La disparité des techniques paraît donc peu influencer sur la qualité des résultats de ces deux éléments.

Par contre, l'influence des techniques paraît beaucoup plus importante pour les autres éléments pour lesquels l'écart-type et le coefficient de variation (à niveaux voisins) sont alors nettement plus élevés dans la présente enquête.

Les méthodes de référence présentées par le groupe auquel nous faisons allusion (4) font appel à la spectrophotométrie d'absorption atomique pour le dosage de ces éléments (K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn); or, dans ce travail sur les échantillons de bananier, cette technique est employée par la grande majorité des laboratoires. Mais la minéralisation de référence comporte une élimination de la silice par l'acide fluorhydrique: il s'agit d'un facteur essentiel de qualité des analyses. Elle impose toutefois des manipulations supplémentaires délicates à pratiquer dans un travail de routine. Elle pourrait être utilisée pour effectuer un étalonnage des résultats que chaque laboratoire obtient selon ses techniques habituelles.

Dans ce travail, une plus grande variété de méthodes de minéralisation que de dosages a été employée (tableau 2).

Pour un seul cas la silice a été insolubilisée (laboratoire 8) et non pas éliminée par volatilisation; or, le test d'homogénéité des variances de COCHRAN est alors le meilleur (tableau 4), mettant en évidence l'importance de la silice et de la conduite de la minéralisation sur la qualité du résultat.

CONCLUSION

Dans un laboratoire les résultats des analyses minérales d'un même échantillon peuvent être répétables au sens défini plus haut sans pour autant être concordantes avec les résultats d'autres laboratoires. C'est un fait constaté couramment (1, 2, 5, 6) qui se vérifie ici encore. Les causes de divergence sont toutefois délicates à mettre en évidence.

Des améliorations pourraient être obtenues par application de techniques d'étalonnages bien adaptées aux types d'échantillons (4); mais la méthode de minéralisation, facteur essentiel de qualité, est contraignante pour un travail de série.

Les résultats d'un laboratoire ne peuvent donc pas être interprétés à partir de teneurs de référence (niveaux critiques) d'un autre laboratoire.

L'établissement de standards d'interprétation uniques pour une variété de plante - quelle qu'elle soit - analysée par

différents laboratoires, est difficilement envisageable. De tels standards ne sont utilisables que par le laboratoire qui les a établis, ou à la rigueur, par un ensemble de laboratoires ayant pris la précaution d'étalonner leurs résultats, de prati-

quer le même mode d'échantillonnage, de tenir compte des conditions locales - climatiques entre autres - et des éventuels effets variétaux.

BIBLIOGRAPHIE

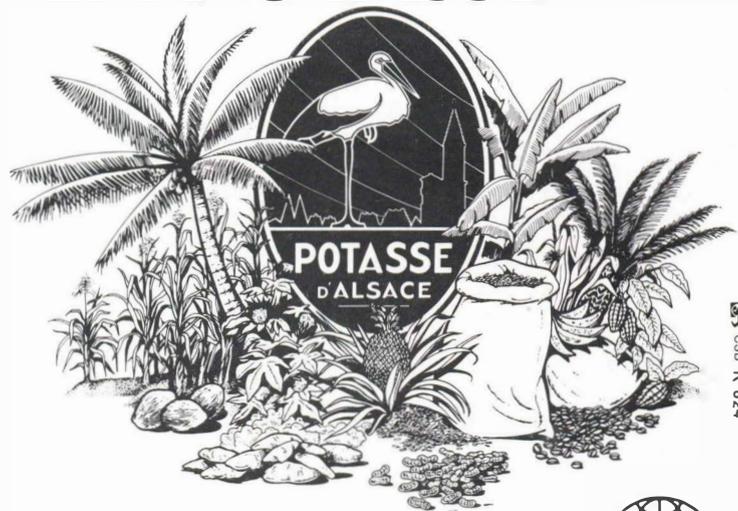
1. LA BASTIDE (J.G.A.) et VAN GOOR (C.P.).
Interlaboratory variability in the chemical analysis of leaf samples.
Plant and Soil, 1978, vol. 49, p. 1-7.
2. MANDEL (J.).
Tests inter-laboratoires.
Revue de Statistique appliquée, 1966, vol. 14, n° 1, p. 19-24.
3. MARTIN-PREVEL (P.).
Premier séminaire international sur l'analyse foliaire du bananier.
Iles Canaries, 24-31 août 1975.
Fruits, 1976, vol. 31, n° 6, p. 353-360.
4. PINTA (M.) et Comité inter-instituts pour l'Etude des Techniques d'Analyse foliaire - Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux.
C.R. 3e Colloque européen et méditerranéen sur le contrôle de l'alimentation des plantes cultivées, Budapest, Sept. 1972
Oléagineux, 1973, vol. 28, n° 2, p. 87-92.
5. PINTA (M.).
Etalons végétaux pour l'analyse foliaire.
Analisis, 1975, vol. 3, n° 6, p. 345-353.
6. PREVOT (P.) et coll.
Enquête sur les analyses chimiques de diagnostic foliaire réalisées par huit laboratoires.
Fruits, 1961, vol. 16, n° 5, p. 243-249.
Agronomie tropicale, 1961, vol. 16, n° 1, p. 52-59.
7. VESSEREAU (A.).
Essais inter-laboratoires pour l'estimation de la fidélité des méthodes d'essais.
Revue de statistique appliquée, 1974, vol. XXII, n° 1, p. 5-48.



LES CULTURES TROPICALES AIMENT LA POTASSE

QUALITE
RENDEMENT
PROFIT

engrais
potassiques



GROUPE EVC

SOCIÉTÉ COMMERCIALE DES POTASSES ET DE L'AZOTE

62-68, rue Jeanne d'Arc - 75646 PARIS CEDEX 13

Tél. : 584.12.80 Téléx : P.E.M.C. 20191 F

